

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office



出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-310225

出 願 人
Applicant(s):

株式会社グランドポリマー

2001年 6月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3058806

【書類名】 特許願

【整理番号】 Z-C244-010

【提出日】 平成12年10月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 是 久 金 造

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 秋 山 直 也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 橋 本 幹 夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 株式会社グランドポリマー内

【氏名】 脇 田 陽 一

【特許出願人】

【識別番号】 596059945

【氏名又は名称】 株式会社グランドポリマー

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊 一 郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9815973

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質ポリプロピレン組成物および発泡体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 高压法低密度ポリエチレンと、

(B) メルトフローレート (ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) が 0.1～10 g/10 分の範囲にあり、メルトテンションが 3～20 g の範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が 0.01～25 重量%の範囲にある弱架橋ポリプロピレンと

からなり、前記高压法低密度ポリエチレン (A) を 50～1 重量%、前記弱架橋ポリプロピレン (B) を 50～99 重量% (但し、(A) と (B) との合計は 100 重量%) の量で含むことを特徴とする改質ポリプロピレン組成物。

【請求項 2】

前記弱架橋ポリプロピレン (B) がメルトフローレート (ASTM D 1238、230℃、荷重 2.16 kg) が 0.4～15 g/10 分の範囲にある非架橋ポリプロピレン (C) 98.5～99.7 重量%と、ペルオキシジカーボネート 0.3～1.5 重量%とを 170～250℃で溶融混練することにより得られたものである請求項 1 に記載の改質ポリプロピレン組成物。

【請求項 3】

前記ペルオキシジカーボネートが、ビス (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネートであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の改質ポリプロピレン組成物。

【請求項 4】

前記ペルオキシジカーボネートが、ジセチルペルオキシジカーボネートであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の改質ポリプロピレン組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の改質ポリプロピレン組成物を発泡させて得られたことを特徴とする発泡体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改質ポリプロピレン組成物およびそれから得られる発泡体に関し、さらに詳しくは、高圧法低密度ポリエチレンと、特定の弱架橋ポリプロピレンとからなる改質ポリプロピレン組成物およびこの組成物から製造される発泡体に関する。

【 0 0 0 2 】

【発明の技術的背景】

熱可塑性樹脂からなる発泡体は、一般に軽量で断熱性や外部からの応力の緩衝性が良好であることから、断熱材、緩衝材、芯材、食品容器などとして、幅広く利用されている。なかでもポリプロピレンからなる発泡体は、耐薬品性、耐衝撃性および耐熱性が良好であり、食品衛生性に優れているところから生鮮食品用トレーとして使用する検討が進められている。

【 0 0 0 3 】

しかしながらポリプロピレンは、結晶性樹脂であるために、熔融時の粘度およびメルトテンションが低く、ポリプロピレンを発泡させる場合、発泡時にセルが破壊しやすいという問題があった。このためポリプロピレンを発泡させて外観に優れ、二次加工性に優れた低密度の発泡体を得ることが困難であった。

ポリプロピレンの発泡性を改良する方法として、例えばポリプロピレンに発泡剤と架橋助剤とを添加してその分子を架橋させつつ発泡体を製造する方法が、例えば特公昭45-40420号公報に提案されている。しかしこの方法でもポリプロピレンのメルトテンションの向上は不十分であり、かつこのようなポリプロピレンには架橋しない架橋助剤が残存する結果、臭気が強く食品包装用途には不向きとなる。

【 0 0 0 4 】

またポリプロピレンにポリエチレンをブレンドして、これが発泡させる方法が、例えば特公昭44-2574号公報なども提案されている。しかし、この方法によるポリプロピレンのメルトテンションの向上効果は小さく、二次加工性に優れた発泡体は得られない。

ところでW O 9 9 / 2 7 0 0 7 にはラジカル重合開始剤としてペルオキシジカーボネートを用いると改質ポリプロピレンの熔融粘度が低下せず、むしろ増加することが記載されている。しかしこの公報にはプロピレン単独重合体 1 種類、ポリプロピレンブロック共重合体 1 種類、ポリプロピレンランダム共重合体 1 種類と、数種類のペルオキシジカーボネートとを数水準配合した改質ポリプロピレンが紹介されているのみで、発泡成形に適した特性の樹脂を得るにはどのような処方にすればよいのか記載されておらず、また発泡体の性状を微妙に調整するための提案は全くなされていない。さらにW O 9 9 / 2 7 0 0 7 に記載されている組成物からは表面の外観が劣発泡るシートしか得られない。

【 0 0 0 5 】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術のもとなされたものであって発泡性の改良された改質ポリプロピレン組成物およびそれから得られる発泡体を提供することを目的としている。

また本発明は、食品衛生性に優れ、食品用トレイ等に好適な発泡ポリプロピレンに用いることのできる改質ポリプロピレン組成物およびそれから得られる発泡体を提供することを目的としている。

【 0 0 0 6 】

さらに本発明は、耐熱性に優れ、発泡倍率が高く、二次加工性が優れ、低密度であり、外観美しい発泡体を製造するに好適な改質ポリプロピレン組成物およびそれから得られる発泡体を提供することを目的としている。

【 0 0 0 7 】

【発明の概要】

本発明に係る改質ポリプロピレン組成物は、

- (A) 高压法低密度ポリエチレンと、
- (B) メルトフローレート (A S T M D 1 2 3 8、2 3 0 ℃、荷重 2 . 1 6 k g) が 0 . 1 ~ 1 0 g / 10 分の範囲にあり、メルトテンションが 3 ~ 2 0 g の範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が 0 . 0 1 ~ 2 5 重量%の範囲にある弱架橋ポリプロピレンと

からなり、前記高圧法低密度ポリエチレン (A) を 5 0 ~ 1 重量%、前記弱架橋ポリプロピレン (B) を 5 0 ~ 9 9 重量% (但し、(A) と (B) との合計は 1 0 0 重量%) の量で含むことを特徴としている。

【 0 0 0 8 】

本発明では、前記弱架橋ポリプロピレン (B) が、メルトフローレート (A S T M D 1 2 3 8、2 3 0℃、荷重 2 . 1 6 k g) が 0 . 4 ~ 1 5 g / 10 分の範囲にある非架橋ポリプロピレン (C) 9 8 . 5 ~ 9 9 . 7 重量%と、ペルオキシジカーボネート 0 . 3 ~ 1 . 5 重量%とを 1 7 0 ~ 2 5 0℃で溶融混練することにより得られたものであることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

前記ペルオキシジカーボネートとしては、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネートが好ましい。

本発明に係る発泡体は、上記改質ポリプロピレン組成物を発泡させて得られることを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る改質ポリプロピレン組成物およびそれから得られる発泡体について具体的に説明する。

本発明に係る改質ポリプロピレン組成物は、高圧法低密度ポリエチレン (A) と、弱架橋ポリプロピレン (B) とから形成されている。まず、これらの成分について説明する。

【 0 0 1 1 】

(A) 高圧法低密度ポリエチレン

本発明で用いられる高圧法低密度ポリエチレン (A) は、 $1 0 0 \text{ k g / c m}^2$ 以上の圧力において、パーオキシサイドの存在下にラジカル重合するいわゆる高圧ラジカル重合により製造される長鎖分岐を有する分岐の多いポリエチレンである。

【 0 0 1 2 】

この高圧法低密度ポリエチレン (A) は、A S T M D 1 2 3 8 に従い 1 9 0

℃、2.16 kg 荷重の条件下に測定されるメルトフローレート (MFR) が 0.01~100 g/10分、好ましくは 0.01~10 g/10分の範囲にあり、密度が好ましくは 0.910~0.930 g/cm³の範囲にある。

密度は、190℃における2.16 kg 荷重でのMFR測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定される。

【0013】

さらに、高圧法低密度ポリエチレン (A) は、長鎖分岐の度合を表わすスウェル比、すなわち毛細式流れ特性試験機を用い、190℃の条件下で内径 (D) 2.0 mm、長さ15 mmのノズルより押出速度10 mm/分で押し出したストランドの径 (Ds) と、ノズル内径Dとの比 (Ds/D) が好ましくは1.3以上である。

【0014】

なお、高圧法低密度ポリエチレン (A) は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、他のα-オレフィン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル等の重合性単量体との共重合体であってもよい。

(B) 弱架橋ポリプロピレン

本発明で用いられる弱架橋ポリプロピレン (B) は、下記のような非架橋ポリプロピレン (C) と、ペルオキシジカーボネートとを溶融混練して得られる。

【0015】

非架橋ポリプロピレン (C) は、プロピレン単独重合体またはプロピレンと、プロピレンを除く炭素原子数2~20のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種のα-オレフィンとの共重合体である。

ここでプロピレンを除く炭素原子数2~20のα-オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、エチレンまたは炭素原子数が4~10のα-オレフィンが好ましい。

【0016】

これらの α -オレフィン、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、また、ブロック共重合体を形成してもよい。これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に5%以下、好ましくは2%以下の割合で含んでいてもよい。

非架橋ポリプロピレン(C)は、メルトフローレート(ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg)が、通常0.4~15g/10分、好ましくは1~10g/10分、特に1.5~8g/10分の範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた M_w/M_n が好ましくは4~8の範囲にある。

【0017】

上記非架橋ポリプロピレン(C)には、必要に応じて、他の樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

このような他の樹脂またはゴムとしては、例えばポリエチレン；ポリ-1-ブテン、ポリイソブテン、ポリ-1-ペンテン、ポリメチル-1-ペンテンなどのポリ α -オレフィン；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、プロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン/1-ブテン共重合体などの炭素原子数2~20の α -オレフィンから選ばれる2種の α -オレフィンの共重合体；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などの炭素原子数2~20の α -オレフィンから選ばれる2種の α -オレフィンとジエン系単量体との共重合体；エチレン/塩化ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニリデン共重合体、エチレン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/メタクリロニトリル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/アクリルアミド共重合体、エチレン/メタクリルアミド共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸金属塩共重合体、エチレン/メタクリル酸金属塩共重合体、エチレン/スチレン共重合体、エチレン/メチルスチレン共重合体、エチレン/ジビニルベンゼン共

重合体などの炭素原子数 2 ～ 2 0 の α -オレフィンから選ばれる 1 種の α -オレフィンとビニル単量体との共重合体；ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどのポリジエン系共重合体；スチレン／ブタジエンランダム共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体；スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン／ブタジエンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体ブロック共重合体）；アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン共重合体などのビニル単量体／ジエン系単量体／ビニル単量体グラフト共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチルなどのビニル重合体；塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体などのビニル系共重合体などが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

非架橋ポリプロピレン（C）に対するこれら他の樹脂またはゴムの添加量は、この樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前記のように本発明の効果を損なわない範囲であればよいが、通常 2 5 重量％程度以下であることが好ましい。

さらに、非架橋ポリプロピレン樹脂（C）には必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属石鹼、塩酸吸収剤などの安定剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化剤、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明で用いられるペルオキシジカーボネートは、

一般式 $R^1-OC(O)OOC(O)O-R^2$ で表される化合物である。

ここで、 R^1 および R^2 は互いに同一でも異なってもよく、 CH_3 、 $2-i-C_3H_7O-C_6H_4$ 、 $C_2H_5CH(CH_3)$ 、 $4-CH_3-C_6H_4$ 、 $C_1_3CC(CH_3)_2$ 、

C_7H_{15} 、 $c-C_6H_{11}CH_2$ 、 $3-t-C_4H_9-C_6H_5$ 、 $Cl_3Si(CH_2)_3$ 、 C_6H_5 、 $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2$ 、 $C_6H_5OCH_2CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2$ 、 $z-C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_8$ 、 $2-CH_3-C_6H_4$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$ 、 $3,4-ジ-CH_3-C_6H_3$ 、 Cl_3C 、 $CHCH(Cl)$ 、 $ClCH_2$ 、 $[C_2H_5OC(O)]_2CH(CH_3)$ 、 $3,5-ジ-CH_3-C_6H_3$ 、 C_8H_{17} 、 C_2H_5 、 $C_{18}H_{37}$ 、 $2-オキソ-1,3-ジオキサソ-4-CH_2$ 、 $C_2H_5CH(Cl)CH_2$ 、 $4-CH_3O-C_6H_4$ 、 $i-C_4H_9$ 、 $CH_3SO_2CH_2CH_2$ 、 $C_{12}H_{25}$ 、 $C_6H_5CH(Cl)CH_2$ 、 $H_2C=CHCH_2$ 、 $2-Cl-c-C_6H_{10}$ 、 $H_2C=C(CH_3)CH_2$ 、 $c-C_6H_{11}$ 、 $ClCH_2CH_2$ 、 $4-[C_6H_5-N=N]-C_6H_4CH_2$ 、ステアリル、1-ナフチル、 $4-t-C_4H_9-C_6H_{10}$ 、 $2,4,5-トリ-Cl-C_6H_2$ 、 $C_{14}H_{29}$ 、9-フルオレニル、 $4-NO_2-C_6H_4CH_2$ 、 $2-i-C_3H_7-C_6H_4$ 、 $CH_3OCH_2CH_2$ 、 $H_2C=C(CH_3)$ 、 $3-CH_3-C_6H_4$ 、 $BrCH_2CH_2$ 、 $3-CH_3-5-i-C_3H_7-C_6H_3$ 、 Br_3CCH_2 、 $C_2H_5OCH_2CH_2$ 、 $HC_2=CH$ 、 $i-C_3H_7$ 、 $2-C_2H_5CH(CH_3)-C_6H_4$ 、 Cl_3CCH_2 、 C_5H_{11} 、 $c-C_{12}H_{23}$ 、 $4-t-C_4H_9-C_6H_4$ 、 C_6H_{13} 、 C_3H_7 、 $C_6H_{13}CH(CH_3)$ 、 $CH_3OC(CH_3)_2CH_2CH_2$ 、 $C_3H_7OCH_2CH_2$ 、 $CH_3OCH_2CH(CH_3)$ 、 $2-i-C_3H_7-5-CH_3-c-C_6H_9$ 、 $C_4H_9OCH_2CH_2$ 、 $t-C_4H_9$ 、 $(CH_3)_3CCH_2$ などが挙げられる。

【0020】

なお、 i はアイソを、 t はターシャリーを、 z はシスを、 c はサイクリックを意味する。

これらの化合物のうち好ましい化合物としては、ビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジセチルペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ- n -ブチルペルオキシジカーボネート、ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。

【0021】

これらのうちではビス(4- t -ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートは架橋効果が優れているため特に好ましい。

前記ペルオキシジカーボネートの添加量は、非架橋ポリプロピレン(C) 10

0重量部に対して、0.3～1.5重量部の範囲内にあることが好ましく、0.5～1.0重量部の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0022】

前記ペルオキシジカーボネートの添加量が、上記範囲内にあると、改質効果が充分にえら、ゲル成分が過剰に生成して発泡性を損なったり、ペルオキシドの分解物により改質ポリプロピレン組成物の食品衛生性が損なわれたり、臭気の問題を生じたりすることがない。

本発明で用いられる弱架橋ポリプロピレン（B）は、上記非架橋ポリプロピレン（C）とペルオキシジカーボネートとを熔融混練することにより得られるが、このとき必要に応じてビニル単量体を共存させてもよい。

【0023】

本発明で必要に応じて用いられるビニル単量体としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸金属塩、メタクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸グリシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸グリシルなどのメタクリル酸エステルなどが挙げられる。

【0024】

本発明で用いられる弱架橋ポリプロピレンを製造するには、まず上記非架橋ポリプロピレン（C）、ペルオキシジカーボネートおよび必要に応じて他の添加剤とをリボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ヘンシェルブレンダーなどで混合する。

混合された非架橋ポリプロピレン（C）、ペルオキシジカーボネートおよび必要に応じて添加される他の添加剤は、次いで熔融混練することにより、弱架橋されたポリプロピレンが得られる。

【0025】

溶融混練の装置としては、コニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、2軸押出機などの混練機、2軸表面更新機、2軸多円板装置などの横型かく攪拌機またはダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機などを採用することができる。

これらのうち、特に2軸押出機が十分な混練が可能でかつ生産性に優れる点から好ましい。また、各々の材料を十分に均一に混合するために、前記溶融混練を複数回繰返してもよい。

【0026】

溶融混練時の加熱温度は170～250℃、好ましくは180～220℃である。この温度範囲で溶融混練すると、非架橋ポリプロピレン(C)が十分に溶融し、かつペルオキシジカーボネートが完全に分解して、得られる弱架橋ポリプロピレン(B)が成形時にさらに性状を変化させることがないため好ましい。また溶融混練の時間は、一般に10秒間～5分間、好ましくは30秒～60秒間である。

【0027】

本発明では弱架橋ポリプロピレン(B)が、メルトフローレートが0.4～15g/10分の範囲にある非架橋ポリプロピレン(C)98.5～99.7重量%と、ペルオキシジカーボネート(D)0.3～1.5重量%とを170～250℃で溶融混練して得られたものであることが好ましい。

このようにして得られた弱架橋ポリプロピレン(B)は、メルトフローレート(ASTM D 1238、230℃、荷重2.16kg)が0.1～10g/10分、好ましくは0.2～5g/10分の範囲にあり、メルトテンションが3～20g、好ましくは5～15gの範囲にあり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めたMw/Mnが好ましくは5～10の範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が0.01～25重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.2～1.0重量%の範囲にある。

【0028】

改質ポリプロピレン組成物

本発明に係る改質プロピレン組成物は、上記高圧法低密度ポリエチレン(A)

と、上記弱架橋ポリプロピレン（B）とからなる。

改質ポリプロピレン組成物における高圧法低密度ポリエチレン（A）と弱架橋ポリプロピレン（B）との配合割合は特に制限されないが、本発明の目的である発泡特性の優れた組成物を得るためには、高圧法低密度ポリエチレン（A）が50～1重量%、特に20～5重量%、（B）弱架橋ポリプロピレンが50～99重量%、特に80～95重量%の範囲であることが好ましい。

【0029】

高圧法低密度ポリエチレン（A）のMFR、メルトテンションなどの特性は、ブレンドする弱架橋ポリプロピレン（B）の性状にもよるが、一般には弱架橋ポリプロピレン（B）のMFRよりも低いものが好ましく使用される。

このような高圧法低密度ポリエチレン（A）を配合することにより、改質ポリプロピレン組成物の溶融特性、発泡シートの成形性、外観などが改良される。

【0030】

本発明に係る改質ポリプロピレン組成物は、高圧法低密度ポリエチレン樹脂（A）と、弱架橋ポリプロピレン（B）とを、例えばリボンブレンダー、タンブラーブレンダー、ヘンシェルブレンダーなどで混合することにより製造することができる。

また本発明に係る改質ポリプロピレン組成物は、高圧法低密度ポリエチレン（A）と、弱架橋ポリプロピレン（B）とを、例えばコニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダー、単軸押出機、2軸押出機などの混練機、2軸表面更新機、2軸多円板装置などの横型攪拌機またはダブルヘリカルリボン攪拌機などの縦型攪拌機などの溶融混練の装置を用いて溶融混練することによっても製造することができる。

【0031】

本発明では、上記混合時または溶融混練時に、弱架橋ポリプロピレン（B）に添加してもよい他の樹脂またはゴムとして例示した樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲、例えば高圧法低密度ポリエチレン（A）と弱架橋ポリプロピレン（B）との合計量に対して25重量%以下の量で添加してもよい。また、上記混合時または溶融混練時に、弱架橋ポリプロピレン（B）に添加してもよい

添加剤として例示した添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

【 0 0 3 2 】

発泡体

本発明の改質ポリプロピレン組成物から発泡体を製造する方法としては、主として次の 2 つの方法が例示できる。

(1) 上記改質ポリプロピレン組成物と、分解型発泡剤と、必要に応じて他の添加剤とを溶融加熱し、発泡成形する方法。

(2) 溶融させた状態の改質ポリプロピレン組成物に揮発型発泡剤を圧入した後、押出機により押出すことにより発泡体を得る方法。

【 0 0 3 3 】

前記方法 (1) で用いられる分解型発泡剤は、発泡剤が分解して炭酸ガス、窒素ガスなどの気体を発生する化合物であって、無機系の発泡剤であっても有機系の発泡剤であってもよく、また気体の発生を促す有機酸などを併用添加してもよい。

分解型発泡剤の具体例として、次の化合物が挙げられる。

(a) 無機系発泡剤：

重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム。

(b) 有機系発泡剤：

N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのN-ニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物；ベンゼンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルフェニルヒドラジド）、ジフェニルスルフォン-3,3'-ジスルフォニルヒドラジドなどのスルフォニルヒドラジド化合物；カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルジスルフォニルアジド、p-トルエンスルフォニルアジドなどのアジド化合物など。

【 0 0 3 4 】

これらの発泡剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

これらの中では、重炭酸水素ナトリウムなどの炭酸塩または炭酸水素塩が好ましい。

前記の発泡剤の添加量（混練量）は発泡剤の種類および目標発泡倍率により選択すればよいが、改質ポリプロピレン組成物100重量部に対して、0.5～100重量部の範囲内にあることが好ましい。

【0035】

また、発泡体の気泡径を適宜の大きさにコントロールするために、必要に応じて、クエン酸等の有機カルボン酸またはタルクなどの発泡核剤を併用してもよい。

必要に応じて用いられる発泡核剤は、改質ポリプロピレン組成物100重量部に対して、通常0.01～1重量部添加して用いられる。

【0036】

前記方法（1）では、前記改質ポリプロピレン組成物と前記分解型発泡剤とを共に溶融押出機に供給し、適宜の温度で溶融混練しながら発泡剤を熱分解させることにより気体を発生させ、この気体を含有する溶融状態の改質ポリプロピレン組成物をダイより吐出することにより、発泡体に成形することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、通常溶融混練温度が170～300℃、溶融混練時間が1～60分間で行うことができる。

【0037】

前記方法（2）の場合、発泡剤として揮発型発泡剤を用いることができる。

好ましい揮発型発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；クロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、クロロメタン、クロロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタ

ン、クロロジフルオロエタン、ジクロロペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ジフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、クロロペンタフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンなどのハロゲン化炭化水素類；二酸化炭素、チッ素、空気などの無機ガス；水などが挙げられる。これらの揮発型発泡剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0038】

前記方法（2）における発泡剤の添加量（混練量）は、発泡剤の種類および目標発泡倍率により異なるが、改質ポリプロピレン組成物100重量部に対して、0.5～100重量部の範囲内にあることが好ましい。

また、前記方法（2）では、押出機内で前記改質ポリプロピレン組成物を溶融させ、この押出機内に前記揮発型発泡剤を圧入し、高圧に保持しつつ溶融状態の該改質ポリプロピレン組成物と混練し、十分に混練された改質ポリプロピレン組成物と揮発型発泡剤との混練体をダイより押出すことにより、発泡体に形成することができる。この方法における溶融混練温度および溶融混練時間は、用いられる発泡剤および混練条件により適宜選択すればよく、溶融混練温度が130～300℃、溶融混練時間が1～120分間であることが通常である。

【0039】

前記方法（1）においても、前記方法（2）においても、押出機で溶融し、発泡セルを有する溶融物をTダイもしくは円筒状のダイより吐出し、好ましくはシートを成形することにより、発泡体に成形しうる。円筒状のダイより吐出した場合は、通常円筒状シートを1つまたは複数に切り分けた後に平滑にしたシートを引き取る。

【0040】

本発明に係る改質ポリプロピレン組成物から得られた発泡体は、軽量性、断熱性、外部からの応力の緩衝性または圧縮強度が好適であるという点から、その密度が0.09～0.6 g/cm³の範囲にあることが好ましく、特に0.15～0.3 g/cm³の範囲にあることが好ましい。従って、改質ポリプロピレン組

成物の発泡倍率は、好ましくは 1.3 ～ 10 倍、特に 1.6 ～ 6 倍の範囲である。

【0041】

また、本発明の発泡体は、好適な耐熱性を有し、外力の緩衝性がよく、そして好適な圧縮強度を有するという点から、その独立気泡率が 50 % 以上であることが好ましく、70 % 以上であることがさらに好ましい。

本発明に係る発泡体の製法において、製造しうる形状としてはシート状やボード状などの板状、チューブ状や袋状などの中空状、円柱状やだ円柱状や角柱状やストランド状などの柱状、粒子状など様々な形状が挙げられる。

【0042】

本発明の改質ポリプロピレン組成物はメルトテンションが高く、かつ MFR が適度であることから、特に発泡シート状に成形することに適している。

本発明の改質ポリプロピレン組成物から製造された発泡シートは二次形成が良好であり、熱圧空成形または真空成形により、発泡シートからトレー等を多量に成形することができる。

【0043】

本発明のポリプロピレン発泡体は軽量で剛性が高く、かつ耐薬品性、食品衛生性に優れていることから、従来ポリスチレンが使用されていた食品包装用、特にカップラーメン、アイスクリーム容器、魚、肉のトレー等に使用することができる。

【0044】

【発明の効果】

本発明に係る改質ポリプロピレン組成物は、適度な流動性を有し、かつメルトテンションが高い。この改質ポリプロピレン組成物からは、二次加工性が優れ、外観美しい、耐熱性、食品衛生性に優れた発泡体、例えば発泡シートを成形することができる。

【0045】

【実施例】

つぎに本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限

定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

【実施例 1】

(弱架橋ポリプロピレンの製造)

プロピレン単独重合体 (商品名: J 1 0 4、グラントポリマー(株)、MFR: 8. 0 g/10分) 1 0 0 重量部とビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) ペルオキシジカーボネート (化薬アクゾ(株)製、パーカドックス 1 6) 1. 0 重量部とを同方向完全噛合型 2 軸押出し機 ((株)テクノベル製 KZW 2 5 - 3 0 MG、スクリュウ径 3 1 mm ϕ 、L/D = 3 0) を用いて樹脂温度 1 9 0 $^{\circ}\text{C}$ 、スクリュウ回転速度 1 5 0 r p m (平均滞留時間 3 0 秒) で熔融混練し、熔融押出しにより弱架橋ポリプロピレン B のペレットを得た。

【 0 0 4 7 】

この弱架橋ポリプロピレン B のペレットで、MFR、 M_w/M_n 、メルトテンションを測定し、ゲル分率を算出した結果、MFR は 3. 2 g/10分であり、 M_w/M_n は 5. 6 であり、メルトテンションは 1 2 g であり、ゲル分率は 0. 3 %であった。

なお、メルトフローレート (MFR) は ASTM D 1 2 3 8 の方法により 2 3 0 $^{\circ}\text{C}$ 、荷重 2. 1 6 k g で測定した値である。

【 0 0 4 8 】

M_w および M_n は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を使用して測定された値である。例えば、Waters 社製の 1 5 0 C 型機を用い、ポリマーラボラトリーズ社製のカラム PlmixedB を取り付け、測定温度を 1 3 5 $^{\circ}\text{C}$ とし、溶媒として α -ジクロロベンゼンを使用し、ポリマー濃度 0. 1 5 重量% のサンプル量を 4 0 0 μ リットル供給し、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線から M_w 、 M_n および M_z を求めた。

【 0 0 4 9 】

メルトテンションは、メルトテンション測定装置 (東洋精機製作所 (株) 製) を用いて、オリフィス (L = 8. 0 0 mm、D = 2. 0 9 5 mm)、設定温度 2 3 0 $^{\circ}\text{C}$ 、ピストン降下速度 3 0 mm/分、巻取り速度 4 mm/分の条件で、ロー

ドセル検出付きプーリーの巻取り荷重を測定した値である。

ゲル分率は、#400メッシュの金網中に試料を約2g装入し、沸騰パラキシレン還流で6時間抽出を行い、金網内に残存した物の重量から下記の式で算出した。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{残存物量 [g]} / \text{仕込み量 [g]}) \times 100$$

(改質ポリプロピレン組成物の製造)

上記方法で得た弱架橋ポリプロピレンBのペレット90重量部と、高圧法低密度ポリエチレン(商品名:F102、三井化学(株)製、MFR:0.5g/10分)のペレット10重量部とをタンブラーブレンダーで混合後、65mmφ1軸押出機で造粒して、改質ポリプロピレン組成物(1)を得た。この改質ポリプロピレン組成物(1)の評価結果を表1に示す。

【0050】

【実施例2】

実施例1で用いた弱架橋ポリプロピレンBと、高圧法低密度ポリエチレンとの配合割合を80重量部:20重量部に変更したこと以外は実施例1と同様に行い改質ポリプロピレン組成物(2)を得た。この改質ポリプロピレン組成物(2)の評価結果を表1に示す。

【0051】

【比較例1】

実施例1において、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートラジカルに代えて、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン(商品名:パーヘキサ25B、日本油脂社製)を用いたこと以外は実施例1と同様に行い改質ポリプロピレン組成物(3)を得た。結果を表1に示す。

【0052】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
改質ポリプロピレン組成物	(1)	(2)	(3)
LDPE 量 (重量%)	10	20	10
MFR (g/10min)	2.8	2.0	100
Mw/Mn	—	—	2.2
メルトテンション (g)	14	15	<0.1
ゲル分率 (%)	0.5	0.6	—

【0053】

【実施例 3】

改質ポリプロピレン組成物 (1) のペレット 100 重量部、発泡剤マスターバッチ (商品名: PE-RM410EN、大日精化 (株) 製、重炭酸ナトリウム/クエン酸配合品) 3 重量部とをタンブラーブレンダーで 3 分間混合した。この混合物を先端に 80 mm ϕ のサーキュラーダイおよび 190 mm ϕ のマンドレルが設けられた 65 mm 単軸押出機 (L/D=28) を用いて、厚さ 0.8 mm の環状発泡シートを成形した。この製造装置における環状発泡シートの膨比は 2.4 であった。この環状発泡シートの 1 角を切り開いて平滑シートとして引取機により引き取った。

【0054】

得られた発泡シートの発泡倍率、外観、セル形状および二次成形性 (真空成形性) につき評価した。結果を表 2 に示す。

シート外観: 目視で下記評価基準により外観を評価した。

○: 未発泡部位や凹凸、コルゲートが見られない。

×: 未発泡部位や凹凸、コルゲートが見られる。

【0055】

発泡倍率 (M): 重量と水没法により求めた体積とから見かけ密度 (D) を算

出し、真比重（0.90）から「 $M = 0.90 / D$ 」で求めた。

セル形状：発泡シート断面のSEM観察を行い、気泡の状態観察を行った。隣接する気泡同士がお互い独立している場合を「独立」、繋がっている場合を「連通」とし、評価した。

【0056】

二次加工性：直径が50mm、深さが30mm、40mm、50mmの3個のカップを同時に真空成形できる金型を用いてシートを160℃で2分加熱後真空成形したときの、成形されたカップの形状を良○、不良×で評価し、カップの外観を5段階（良：5・・・不良：1）で評価した。

【0057】

【実施例4】

実施例3で用いた改質ポリプロピレン組成物（1）を改質ポリプロピレン組成物（2）に変更したこと以外は実施例3と同様にして厚さ0.8mmの発泡シートを成形した。この発泡シートを実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0058】

【参考例1】

実施例3で用いた改質ポリプロピレン組成物（1）に代えて、弱架橋ポリプロピレンBを用いたこと以外は実施例3と同様に行った。結果を表2に示す。

【0059】

【比較例2】

実施例3で用いた改質ポリプロピレン組成物（1）に代えて、弱架橋ポリプロピレン組成物（3）を用いたこと以外は実施例3と同様に行ったがドロダウンドがひどく、成形不可であった。

【0060】

【表 2】

表 2

		実施例 3	実施例 4	参考例 1	比較例 2
改質ポリプロピレン組成物		(1)	(2)	弱架橋ポリ プロピレン B	(3)
発泡 シート	発泡倍率	2.2	2.1	1.9	成形 不可
	外観	○	○	○	
	セル形状	独立	独立	独立	
真空 成形	形状	○	○	○	—
	外観	5	5	4	—

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】適度な流動性を有し、メルトテンションが高い改質ポリプロピレン組成物、およびこの組成物から得られた二次加工性に優れ、外観美麗な、耐熱性に優れた発泡体を提供すること。

【解決手段】改質ポリプロピレン組成物は、(A) 高圧法低密度ポリエチレンと、(B) メルトフローレート (ASTM D 1238、230℃、荷重2.16 kg) が0.1～10 g/10分の範囲にあり、メルトテンションが3～20 gの範囲にあり、沸騰パラキシレン抽出によるゲル分率が0.01～25重量%の範囲にある弱架橋ポリプロピレンとからなり、前記高圧法低密度ポリエチレン (A) を50～1重量%、前記弱架橋ポリプロピレン (B) を50～99重量% (但し、(A) と (B) との合計は100重量%) の量で含む。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [596059945]

1. 変更年月日 1997年 7月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区京橋一丁目18番1号
氏 名 株式会社グランドポリマー